

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-129142

(P2003-129142A)

(43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 2 2 B 1/243

C 2 2 B 1/243

4 K 0 0 1

1/14

1/14

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-326201 (P2001-326201)

(22) 出願日 平成13年10月24日 (2001. 10. 24)

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号

(72) 発明者 鉄本 理彦

大阪府大阪市中央区備後町4丁目1番3号

株式会社神戸製鋼所大阪支社内

(72) 発明者 杉山 健

大阪府大阪市中央区備後町4丁目1番3号

株式会社神戸製鋼所大阪支社内

(74) 代理人 100089196

弁理士 梶 良之 (外1名)

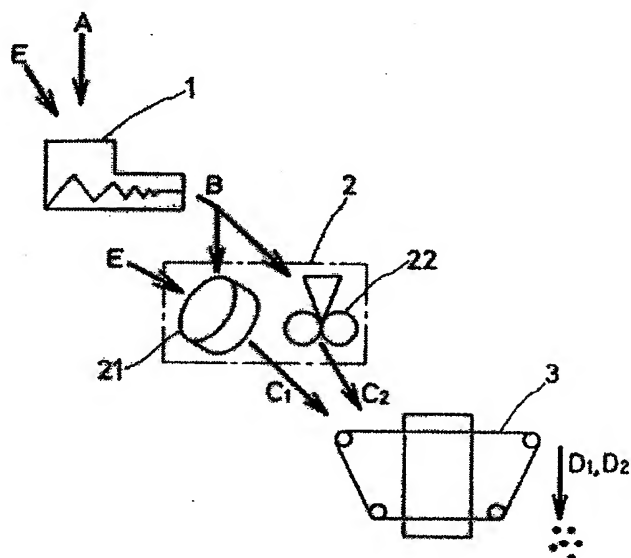
Fターム (参考) 4K001 AA10 BA14 CA18 CA29 HA01

(54) 【発明の名称】 酸化金属塊成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ金属元素を高濃度に含む金属精錬ダストを用いても、乾燥後にも高強度の酸化金属塊成物が製造できる方法を提供する。

【解決手段】 主成分たる酸化金属と、この酸化金属を還元するのに十分な量の炭素質物質と、乾量基準でアルカリ金属元素0.7質量%以上とを含む金属精錬ダストAに、塩酸、硫酸、リグニン等の酸性物質Eと水とを添加して混合器1で混合して混合原料Bとし、この混合原料Bをペレタイザー21やブリケットマシン22で塊成化して生ペレットC₁あるいは生ブリケットC₂を製造し、これを乾燥機3で乾燥して酸化金属塊成物である乾燥ペレットD₁あるいは乾燥ブリケットD₂を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分たる酸化金属と、この酸化金属を還元するのに必要な量の炭素質物質と、乾量基準でアルカリ金属元素0.7質量%以上とを含む金属精錬ダストに、酸性物質と水とを添加して混合原料とし、この混合原料を塊成化して酸化金属塊成物となすことを特徴とする酸化金属塊成物の製造方法。

【請求項2】 前記酸性物質が、塩酸、硫酸及びリグニンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の酸を含むことを特徴とする請求項2に記載の酸化金属塊成物の製造方法。

【請求項3】 主成分たる酸化金属と、この酸化金属を還元するのに必要な量の炭素質物質と、乾量基準でアルカリ金属元素0.7質量%以上とを含む金属精錬ダストの全部又は一部を水洗して前記アルカリ金属元素含有量が乾量基準で0.7質量%未満とした後、必要により水を添加して混合原料とし、この混合原料を塊成化して酸化金属塊成物となすことを特徴とする酸化金属塊成物の製造方法。

【請求項4】 主成分たる酸化金属と、この酸化金属を還元するのに必要な量の炭素質物質と、乾量基準でアルカリ金属元素0.7質量%以上とを含む金属精錬ダストに、KOH、KCl、NaOH及びNaClよりなる群から選ばれた少なくとも1種の物質と必要により水とを添加して混合原料とし、この混合原料を塊成化して酸化金属塊成物となすことを特徴とする酸化金属塊成物の製造方法。

【請求項5】 主成分たる酸化金属と、この酸化金属を還元するのに必要な量の炭素質物質と、乾量基準でアルカリ金属元素0.7質量%以上とを含む金属精錬ダストに水を添加して混合原料とし、この混合原料を塊成化前又は塊成化後に5min以上養生することを特徴とする酸化金属塊成物の製造方法。

【請求項6】 前記金属精錬ダストが、高炉ダスト、転炉ダスト、焼結ダスト、電気炉ダスト、ミルスラッジ及び酸洗スラッジよりなる群から選ばれた少なくとも1種の製鉄ダストを含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の酸化金属塊成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 回転炉床炉等で還元される酸化金属塊成物とその製造方法に関し、特に、酸化金属塊成物の原料として、アルカリ金属元素を高濃度に含有する金属精錬ダストを利用する技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 MIDREX法やHyL法に代表されるシャフト還元炉を用いる還元鉄製造法は、天然ガスを使用して鉄鉱石や酸化鉄ペレットから還元鉄を製造する。しかし、本法はコストの高い天然ガスを改質して還元ガスとするために、プラントの立地条件が天然ガスを産出

する地域に限られるという問題があった。

【0003】 そこで近年では、天然ガスに代わる還元剤として石炭等の炭材を使用して還元鉄を製造する方法が注目され、例えば米国特許第3,443,931号には、粉状鉄鉱石と石炭とを混合してペレット化し、このペレットを乾燥後、ロータリーハース（回転炉床炉）上に載置して炉内を移動させつつ加熱還元して還元鉄を製造する方法が開示されている。

【0004】 この方法は、石炭を還元剤として用いることができる他、粉状の鉄鉱石を直接使用できること、還元が高速であること、製品中の炭素含有量を調整できること等の利点を有している。

【0005】 しかし、石炭などの炭材にはペレットの粒間を互いに結合する作用がほとんどないため、炭材を内装した酸化鉄ペレット（炭材内装酸化鉄ペレット）の強度は、炭材を含まないペレットに比較して低い。特に、乾燥後の酸化鉄ペレットの強度が低いと、還元炉に装入する際に破壊されて粉化し、還元鉄ペレットの歩留りの低下や品質低下につながることに加え、粉が炉床に付着し操業トラブルを招くことにもなる。

【0006】 そこで本願出願人は、炭材内装酸化鉄ペレットの乾燥後の強度を改善する手段について鋭意研究開発を進め、特開平11-193423号に開示した発明を完成させた（先行技術1）。この先行技術1は、主成分たる酸化鉄と炭材とを粘結するのに十分な量の澱粉等の有機質粘結剤と、0.05質量%以上1質量%未満のベントナイト等の無機質凝集剤とを含む混合原料に水分を添加して造粒した生ペレットを、この生ペレットの水分が1.0質量%以下になるまで乾燥することによって炭材内装酸化鉄ペレットを製造することを特徴とし、この炭材内装酸化鉄ペレットは乾燥後の強度に優れ、かつ還元後に不純物として残留する無機質の量が少ないという利点を有するものである。

【0007】 そしてこの先行技術1は、酸化鉄と炭材として、高コストの粉状鉄鉱石と石炭の代わりに、高炉ダスト、転炉ダスト、焼結ダスト、電気炉ダスト等の製鉄ダストを用いることができ、また、これらの製鉄ダストは炭素成分を含有しているので新たな炭材の添加を必要としない。したがって、廃棄物の有効活用が図れるとともに、安価に還元鉄が製造できるので、近年特に注目が集まっている。

【0008】 さらに、コスト削減のため不純物を多く含む原料や副資材が使用されるようになり、例えば脱硫処理を行う溶銑予備処理工程や転炉等で発生するダスト中に高濃度にアルカリ金属元素が含まれるようになってきた。従来は、これらの溶銑予備処理ダストや転炉ダスト等に高濃度に含有される鉄分を有効に回収するため焼結原料やペレット原料として再利用され、焼結鉱やペレットとして高炉に装入されていた。しかし、高炉内壁への付着物生成防止の観点から高炉へのアルカリ装入量が制

約されていることから、これらの高アルカリ金属元素含有ダストの焼結原料等への再利用が困難となり、廃棄物として処分するか製鉄所内に滞貨させるかの選択しかなく、処理コストの増大が大きな問題となっていた。したがって、これらの高アルカリ金属元素含有ダストを用いて上記回転炉床炉による還元鉄製造ができれば非常にメリットが大きい。

【0009】ところが、このようなアルカリ金属元素が高濃度に含有されるダストを用いて、上記先行技術1の方法により炭材内装酸化鉄ペレットを製造すると、乾燥後のペレットの強度が低下し、その後のハンドリングに耐えるに十分な強度が得られないという問題が本願発明者らによって見出された。

【0010】一方、特開平56-93834号には、煙塵等の高CaO含有量の廃棄物質に酸洗い液を添加してペレット化することにより高強度の生ペレットを得るとする発明が開示されている（先行技術2）。この先行技術2は、CaOを酸洗い液中の酸性成分と反応させて緻密な結晶性カルシウム塩に転換したのちに造粒することにより、CaOが造粒水分と反応してCa(OH)₂が生成することを防止し、Ca(OH)₂生成に起因するペレットの体積膨張による生ペレットの強度低下を防止するというものである。しかし、この先行技術2が、アルカリ金属元素を高濃度に含有する廃棄物質を用いた乾燥後の塊成物に対しても有効であるか否かについては全く記載も示唆もなく、効果は不明である。

【0011】そのため本願発明者らは、アルカリ金属元素を高濃度に含むペレット内部におけるアルカリ金属元素の挙動について、顕微鏡観察、EPMAなどにより詳細な検討を行った結果、その強度低下の想定メカニズムは以下の通りであることを突き止めた。

【0012】すなわち、ダスト中のアルカリ金属元素（Na、K等）は主としてNa₂O、K₂O等の酸化物またはNaCl、KCl等の塩化物の形態で局所的に点在しているものと考えられる。このうち、Na₂O、K₂O等の酸化物は、造粒時にペレットに添加された水分（造粒水分）の一部と反応して水酸化物（NaOH、KOH等）を生成しつつ造粒水分を消費した後、残りの造粒水分に溶け込む。一方、NaCl、KCl等の塩化物はそのまま残りの造粒水分に溶け込む。そして、この生ペレットを直ぐに乾燥すると、造粒水分に溶け込んだ水酸化物や塩化物がペレット内部に十分に均一化されないうちに水分が除去されることになる。水分が除去されていくと、水酸化物は飽和溶解度を越えたとき水和反応により、NaOH・nH₂O、KOH・mH₂O等の水和物としてペレット内部に局所的に析出する。この水和反応の際、体積膨張を伴う。また、NaCl、KCl等は水分が除去されると方向性を有しつつ結晶化してペレット内部に局所的に晶出する。このように、体積膨張を伴う水和物や方向性を持って成長した塩化物の結晶が局所的に

集中して析出・晶出するため、その近傍で歪みや応力集中が生じ、ペレットの強度（落下強度、圧潰強度）が急激に低下するものと想定される。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、アルカリ金属元素を高濃度に含む金属精錬ダストを用いても、乾燥後の強度が高い酸化金属塊成物を製造できる方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決することのできる本発明の要旨は以下の通りである。

【0015】請求項1の発明は、主成分たる酸化金属と、この酸化金属を還元するのに必要な量の炭素質物質と、乾量基準でアルカリ金属元素0.7質量%以上とを含む金属精錬ダストに、酸性物質と水とを添加して混合原料とし、この混合原料を塊成化して酸化金属塊成物となすことを特徴とする酸化金属塊成物の製造方法である。

【0016】請求項2の発明は、前記酸性物質が、塩酸、硫酸及びリグニンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の酸を含むことを特徴とする請求項2に記載の酸化金属塊成物の製造方法である。

【0017】請求項3の発明は、主成分たる酸化金属と、この酸化金属を還元するのに必要な量の炭素質物質と、乾量基準でアルカリ金属元素0.7質量%以上とを含む金属精錬ダストの全部又は一部を水洗して前記アルカリ金属元素含有量が乾量基準で0.7質量%未満とした後、必要により水を添加して混合原料とし、この混合原料を塊成化して酸化金属塊成物となすことを特徴とする酸化金属塊成物の製造方法である。

【0018】請求項4の発明は、主成分たる酸化金属と、この酸化金属を還元するのに必要な量の炭素質物質と、乾量基準でアルカリ金属元素0.7質量%以上とを含む金属精錬ダストに、KOH、KCl、NaOH及びNaClよりなる群から選ばれた少なくとも1種の物質と必要により水とを添加して混合原料とし、この混合原料を塊成化して酸化金属塊成物となすことを特徴とする酸化金属塊成物の製造方法である。

【0019】請求項5の発明は、主成分たる酸化金属と、この酸化金属を還元するのに必要な量の炭素質物質と、乾量基準でアルカリ金属元素0.7質量%以上とを含む金属精錬ダストに水を添加して混合原料とし、この混合原料を塊成化前又は塊成化後に5min以上養生することを特徴とする酸化金属塊成物の製造方法である。請求項6の発明は、前記金属精錬ダストが、高炉ダスト、転炉ダスト、焼結ダスト、電気炉ダスト、ミルスラッジ及び酸洗スラッジよりなる群から選ばれた少なくとも1種の製鉄ダストを含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の酸化金属塊成物の製造方法である。

【0020】（作用）アルカリ金属元素を高濃度（乾量基準で0.7質量%以上）に含む金属精錬ダストに酸性物質と水とを添加して混合原料とすると、アルカリ金属元素（Na、K等）はダスト中において主として Na_2O 、 K_2O 等の酸化物または NaCl 、 KCl 等の塩化物の形態で存在していることから、このうちアルカリ金属酸化物は、酸性物質中の酸と優先的に中和反応してアルカリ金属塩となり、直ちに水に溶け込む。そのため、上述のアルカリ金属酸化物と水との反応による水酸化物や水和物の生成が防止される。そして、混合原料を塊成化した後、塊成物を乾燥する際には、アルカリ金属塩が塊成物の気孔中に微細な粒子として分散して析出する。したがって、ペレット内部に歪みや応力集中が生じることが防止されることに加え、アルカリ金属塩はバインダーとしての役目を有するので、塊成物の強度は著しく改善される。

【0021】なお、金属精錬ダスト中のアルカリ金属元素の含有量を乾量基準で0.7質量%以上に限定したのは、0.7質量%未満の場合には、酸性物質を添加しなくても著しい強度低下が認められないためである。

【0022】前記酸性物質としては、酸性を呈する物質であれば特に限定されるものではないが、アルカリ金属酸化物との反応を促進させるため強酸が好ましく、比較的安価な塩酸、硫酸、リグニン等を含むものであることが特に推奨される。

【0023】前記酸化金属は、酸化鉄の他、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化マンガン、酸化亜鉛やこれらの混合物を含むものであってもよい。

【0024】アルカリ金属元素を高濃度（乾量基準で0.7質量%以上）に含む金属精錬ダストの全部又は一部を水洗することで、アルカリ金属酸化物は水酸化物にしたのち、またアルカリ金属塩化物はそのまま、水洗水に溶解させて除去することができる。そして、アルカリ金属元素含有量を0.7質量%未満、好ましくは、0.6質量%以下とした後に塊成化することによって、上述の水和物や塩化物の析出・晶出による歪み・応力集中が緩和されるので、酸性物質を添加しなくても塊成物の強度を改善できる。

【0025】乾量基準でアルカリ金属元素0.7質量%以上含む混合原料に KOH 、 KCl 、 NaOH 、 NaCl 等のアルカリ金属の水酸化物や塩化物を水とともに添加することが好ましい。これにより、塊成物の乾燥後、これらがバインダーとして働くので塊成物の強度を改善できる。

【0026】乾量基準でアルカリ金属元素0.7質量%以上含む混合原料を少なくとも5min、さらに好ましくは120min以上、特に好ましくは40h以上養生することが推奨される。これにより、アルカリ金属酸化物と酸とが反応して生成したアルカリ金属塩の水溶液が、混合原料内に万遍なく行き渡るので、塊成物の乾燥

時におけるアルカリ金属塩の局所的な析出が防止されるとともに、アルカリ金属塩がバインダーとして働き、さらに強度向上効果が大きくなる。

【0027】また、塊成物に成形した後、乾燥前に、少なくとも5min、さらに好ましくは20min以上養生することも推奨される。これにより、上記の混合原料を養生した場合と同様の作用効果が得られる。

【0028】前記金属精錬ダストとしては、酸化金属を比較的高濃度に含有するものであれば特に限定されず、例えば、高炉ダスト、転炉ダスト、焼結ダスト、電気炉ダスト、ミルスラッジ、酸洗スラッジ等の製鉄廃棄物を単独あるいは2種以上混合して用いることができる。また、必要により粉状鉄鉱石や炭材等を添加して用いてもよい。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図を参照しながらさらに詳細に説明する。

【0030】（実施形態1）図1は、本発明の実施に係る酸化金属塊成物の製造方法の実施形態（実施形態1）の概要を説明するフロー図である。ここに、符号1は金属精錬ダストAを混合する混合器、符号2は混合器1で混合された混合原料Bを塊成化する塊成化手段で、塊成化手段2の例示として、符号21は混合原料物Bを造粒して生ペレット C_1 を製造するペレタイザー、22は混合原料Bを加圧成形して生ブリケット C_2 を製造するブリケットマシン、符号3は生ペレット C_1 または生ブリケット C_2 を乾燥して乾燥ペレット D_1 または乾燥ブリケット D_2 を製造する乾燥機である。

【0031】金属精錬ダストAとして、高炉ダスト、転炉ダスト、焼結ダスト、電気炉ダスト、ミルスラッジ、酸洗スラッジ等の製鉄ダストを単独あるいは2種以上混合して用いることができる。また、必要により酸化金属源として粉状鉄鉱石、ミルスケールなどを添加してもよい。また、製鉄ダストに限らず、合金鉄製造や非鉄金属精錬などで発生するNi、Cr、Mnなどの非鉄金属の酸化物を含有するダストを用いることもできる。また、炭素質物質として石炭、コークス粉、石油コークス、チャー、木炭、ピッチなどを適宜添加して用いてもよい。

【0032】一例として、高炉ダストを用いる場合には、高炉ダスト中には酸化鉄を主体とする酸化金属の他に、この酸化金属を還元してなお余剰となる高濃度の炭素が含有されているので、他の炭素濃度の低いダスト等と組み合わせて、酸化金属の量と炭素の量との比率を好適な範囲に調整して用いればよい。

【0033】このようにして調製した金属精錬ダストAを、例えば公知のドラムミキサーなどの混合器1に装入し、例えば塩酸、硫酸、リグニンなどの酸性物質Eと水とをそれぞれ所要量添加し、所定時間混合して混合原料Bとする。なお、酸性物質Eは予め水で適当に薄めて水

溶液として添加することが、混合原料B中に万遍なく行き渡らせることができるので好ましい。

【0034】なお、酸性物質Eの添加モル数は、混合原料B中のアルカリ金属元素の総モル数の20%以上、より好ましくは30%以上のモル数の水素イオンを有する量とすることが推奨される。これにより、アルカリ金属酸化物の一部が中和されてアルカリ金属塩となるので、アルカリ金属水酸化物の生成が効果的に防止される。添加モル数の上限は、アルカリ金属元素の総モル数の100%のモル数の水素イオンを有する量と想定される。100%以上添加しても効果は増加しないと考えられるためである。

【0035】混合原料Bを塊成化手段2の一手段であるペレタイザー21で造粒して、生ペレットC₁とする。ペレタイザー21としては、公知のディスク型ペレタイザーやドラム型ペレタイザーを用いることができる。造粒に際し、必要により水を追加してもよい。あるいは、混合原料2に添加する酸性物質Eの全部または一部を水溶液としてここで添加してもよい。生ペレットの直径はハンドリングの面と還元炉での還元速度の面を考慮して6~30mmの範囲とすることが好ましく、9~16mmの範囲とすることがより好ましい。

【0036】あるいは、混合原料Bを塊成化手段2の別手段であるブリケットマシン22で加圧成形して、生ブリケットC₂としてもよい。ブリケットマシン22としては、例えば生産性に優れる公知の双ロール型ブリケットマシンを用いることが推奨されるが、エクストルーダーやシリンダープレスなどを用いてもよい。生ブリケットのサイズは、上記生ペレットと同等程度の体積のものとするといよい。

【0037】このようにして塊成化された生ペレットC₁または生ブリケットC₂を、例えば公知の移動グレート式ドライヤーなどの乾燥機3を用いて、水分量を1質量%以下とすることにより、高強度の乾燥ペレットD₁または乾燥ブリケットD₂が製造できる。

【0038】なお、混合原料Bを塊成化手段Bで塊成化する前に、例えば、図示しないホッパーなどに少なくとも5min、さらに好ましくは120min以上、特に好ましくは40h以上保持して養生することが推奨され、これにより、アルカリ金属酸化物と酸とが反応して生成したアルカリ金属塩の水溶液が、混合原料B中に万遍なく行き渡るので、塊成物の乾燥後時におけるアルカリ金属塩の局所的な析出が防止されるとともに、アルカリ金属塩がバインダーとして働き、さらに強度向上効果が得るので好ましい。

【0039】あるいは、生ペレットC₁または生ブリケットC₂を乾燥機3で乾燥する前に、例えば、図示しないベルトコンベア上などで少なくとも5min、さらに好ましくは20min以上保持して養生することも同様の強度向上効果が得られ好ましい。

【0040】（実施形態2）図2は、本発明の実施に係る酸化金属塊成物の製造方法の別の実施形態（実施形態2）の概要を説明するフロー図である。ここに、符号4は金属精錬ダストAの全部または一部を水洗する水洗手段である。水洗手段4としては、例えば公知の濾過装置を有するシックナーなどを用いることができる。金属精錬ダストAは必ずしも全量を水洗する必要はなく、その一部を水洗することにより、混合原料として所要のアルカリ金属元素濃度（乾量基準で0.7質量%未満、好ましくは、0.6質量%以下）まで低下できればよい。また、金属精錬ダストAとして複数のダストを組み合わせる場合には、その複数のダストのうち、アルカリ金属元素濃度の高いものから順に水洗することが最も効率的で望ましい。

【0041】水洗手段4で水洗され濾過された水洗ダストA'と、水洗を行わない未水洗ダストA''とを混合器1に装入し、さらに必要により水を添加し混合して混合原料Bを作製し、以後、実施形態1と同様のプロセスを経て、高強度の乾燥ペレットD₁または乾燥ブリケットD₂が製造できる。

【0042】なお、混合原料Bはアルカリ金属元素濃度が十分低下されているので酸性物質を添加する必要がない。

【0043】混合器1で混合原料Bを作製する際、KOH、KCl、NaOH、NaCl等のアルカリ金属の水酸化物や塩化物Fを添加することが、塊成物の乾燥後にバインダーとして働くので好ましく、これらは、混合原料B中に万遍なく行き渡るよう、水に溶かして水溶液として添加するのがよい。なお、塊成化手段2としてペレタイザー21を用いる場合には、上記アルカリ金属の水酸化物や塩化物の水溶液の全部または一部をここで添加してもよい。

【0044】このようにして製造された乾燥ペレットD₁または乾燥ブリケットD₂は強度に優れ、図示しない還元炉である例えば回転炉床炉への装入時に粉化することはないので、高歩留まりで、かつ操業トラブルを生じることなく高生産性で還元鉄が製造できる。

【0045】なお、KOH、KCl、NaOH、NaCl等のアルカリ金属の水酸化物や塩化物Fの混合原料への添加は、上記のように金属精錬ダストAを水洗した後に行うことが好ましいが、金属精錬ダストAを水洗しないでそのまま用いた場合にも効果を有する。

【0046】また、上記実施形態1および2（図1、2）において乾燥機3を省略し、生ペレットC₁または生ブリケットC₂を直接、図示しない還元炉である例えば回転炉床炉へ装入し、回転炉床炉内に設けた、還元ゾーンに先行する乾燥ゾーンで乾燥を行ってもよい。この乾燥ゾーンで乾燥されたペレットまたはブリケットは強度が高いため、還元ゾーンで還元され回転炉床炉から排出される際の機械的ハンドリングによっても還元鉄が壊

れたり粉化することがなく、高歩留まりで還元鉄を製造できる。

【0047】

【実施例】本発明の作用効果を確認するため、以下の実験を実施した。

【0048】（実施例1）表1に示す成分の高炉湿ダストと溶鉄予備処理ダストとを質量比で38：62の割合で配合し、これに種々の添加剤を添加して混合器で混合し、この後、ディスク型ペレタイザーで水分を調整して水分含有量が13～19質量%（乾量基準）の生ペレ

*の生ペレットを、電気恒温器内で160℃で2h乾燥して水分含有量1質量%未満とし、冷却して乾燥ペレットを得た。この乾燥ペレットについて圧潰強度と落下強度を測定し、比較試験を行った。

【0049】圧潰強度は、ISO4700に基づいて測定し、落下強度は、乾燥ペレットを45cmの高さから水平な鉄板上に繰り返し落下させ、破壊せずに形状を保っていた落下回数で表したものである。

【0050】

【表1】

（単位：質量%）

	T.Fe	T.C	K	Na	Cl	CaO
高炉湿ダスト	26.4	36.8	0.638	0.095	0.69	4.35
溶鉄予備処理ダスト	57.0	0.64	2.08	0.57	1.92	7.44

【0051】添加剤とその添加量および比較試験の結果を表2に示す。

【0052】乾燥ペレットに要求される強度は、採用する還元炉の形式・規模等により異なるが、一般的に、圧潰強度で3kg/p程度以上、落下強度で1回程度以上、好ましくは2回程度以上である。表2に示すように、比較例の番号1、2は酸性物質が添加されていないため、酸性物質以外の消石灰または小麦粉が添加されているにも関わらず乾燥ペレットの圧潰強度は2.47kg/p以下、また落下強度も0.8回以下と低く、要求される強度を満足しない。

【0053】それに対し、本発明例の番号3～8は、酸性物質である、硫酸、塩酸、リグニンのいずれかが添加されており、酸性物質以外の添加物の添加の有無に関わらず乾燥ペレットの圧潰強度は5.17kg/p以上、落下強度は2.9回以上と要求される強度を満足した。

【0054】また、アルカリ金属元素の挙動を検討するため、番号1、6、7の乾燥ペレットについて、それぞれの断面をEPMAにより元素分布を調査した。なお、アルカリ金属元素については、最も高濃度に含有されているKについてのみ調査を実施した。その結果、比較例の、酸性物質を添加していない番号1の乾燥ペレットの場合には、Kは断面全体にほぼ一様に分布しているのに対し、Clは表層部で濃度が高く、内部で濃度が低くなっていた。このことから、ダスト中の固相のKClは一旦造粒水分に溶解した後、乾燥時にペレット表層部で結晶化して晶出する一方、ダスト中の固相のK₂Oは造粒水分と反応してKOHとなり、乾燥時にさらに水和反応

でKOH・mH₂Oを生成し、乾燥ペレットの強度低下をもたらしたものと想定される。

【0055】一方、本発明例の、硫酸水溶液を添加した番号6の乾燥ペレットの場合には、断面全体にKとSとがほぼ同一場所に局所的に点在して分布しているのに対し、Clは表層部で濃度が高く、内部で濃度が低くなっていた。このことから、ダスト中の固相のK₂Oはほぼ全量がH₂SO₄と優先的に反応してK₂SO₄となり、このK₂SO₄が一旦造粒水に溶解した後、乾燥時にペレット内部に析出する一方、ダスト中に当初から存在する固相のKClは一旦造粒水に溶解した後、乾燥時にペレット表層部に析出したものと推定され、KOH・mH₂Oの生成が防止されて乾燥ペレットの強度が改善されたものと想定される。

【0056】また、本発明例の、塩酸水溶液を添加した番号7の乾燥ペレットの場合には、Kは表層部で濃度が高く、内部ではKはほとんど観察されないほど濃度が低く、ClもKと同様の分布を示した。このことから、ダスト中の固相のK₂Oはほぼ全量がHClと優先的に反応してKClとなり、このKClがダスト中に当初から存在するKClとともに一旦造粒水に溶解した後、乾燥時にペレット表層部で析出したものと推定され、KOH・mH₂Oの生成が防止されて乾燥ペレットの強度が改善されたものと想定される。（なお、硫酸水溶液の添加の場合と塩酸水溶液の添加の場合とでカリウム塩の析出挙動が異なる理由は現在のところ不明である。）

【0057】

【表2】

番号	添加剤 (質量部*)						乾燥ペレット		備考
	35wt% 硫酸	26wt% 塩酸	リ ン	消石 灰	小麦 粉	ベ ン ト ナ イ ト	圧潰強度 (kg/p)	落下強度 (回)	
1	—	—	—	1.5	—	—	0.77	0.0	比較例
2	—	—	—	—	1.5	—	2.47	0.8	比較例
3	6.0	—	—	—	1.5	—	9.02	6.4	本発明例
4	6.0	—	—	—	—	—	5.41	3.5	本発明例
5	6.0	—	—	—	—	1.5	5.41	2.9	本発明例
6	—	6.0	—	—	—	—	9.52	14.2	本発明例
7	—	8.0	—	1.5	—	—	7.01	3.3	本発明例
8	—	—	1.5	—	—	—	5.17	3.9	本発明例

* 高炉湿ダストと溶銑予備処理ダストの合計 100 質量部当たりの添加量

【0058】 (実施例 2) 次に、上記実施例 1 と同じ表 1 に示す成分の高炉湿ダストと溶銑予備処理ダストとを
実施例 1 と同じく質量比で 38 : 62 の割合で混合後、
混合原料の 2 倍の質量の水中で 5 min 攪拌し、上澄み
液を排出する操作を 2 回繰り返す方法で水洗した。水洗
後の混合原料のアルカリ金属元素濃度 (Na + K) は
0.6 質量%であり、0.7 質量%未満となった。この
水洗後の混合原料に種々の添加剤を添加し、実施例 1 と
同様の製造条件で生ペレットを造粒し、この生ペレット
を実施例 1 と同様の条件で乾燥して乾燥ペレットを得
た。この乾燥ペレットについて圧潰強度と落下強度を測
定し、比較試験を行った。

【0059】 添加剤とその添加量および比較試験の結果
を表 3 に示す。

*

番号	添加剤 (質量部*)				乾燥ペレット		備考
	26wt% 塩酸	60wt% KOH	20wt% KCl	消石灰	圧潰強度 (kg/p)	落下強度 (回)	
11	—	—	—	1.5	5.42	2.1	本発明例
12	—	2.8	—	—	6.35	5.2	本発明例
13	1.85	2.8	—	—	5.96	4.2	本発明例
14	—	—	3.7	—	5.13	4.8	本発明例

* 混合原料 100 質量部当たりの添加量

【0063】 (実施例 3) 次に、上記実施例 1 と同じ表 1 に示す成分の高炉湿ダストと溶銑予備処理ダストとを
質量比で 38 : 62 の割合で配合し、これに添加剤とし
て消石灰を 1.5% 添加し混合して混合原料とした。こ
の混合原料を表 4 に示す 3 通りの造粒条件で生ペレット
を造粒し、この生ペレットを実施例 1 と同様の条件で乾
燥して乾燥ペレットを得た。この乾燥ペレットについて
圧潰強度と落下強度を測定し、比較試験を行った。

【0064】 造粒条件とその添加量および比較試験の結
果を表 4 に示す。

※

番号	造粒条件	乾燥ペレット	
		圧潰強度 (kg/p)	落下強度 (回)
21	造粒時に全造粒水分を添加	1.17	0.1
22	混合原料に水分 10 質量%添加し 5 min 保持後に造粒	2.09	1.1
23	混合原料に水分 10 質量%添加し 40 h 保持後に造粒	2.61	2.2

【0067】

【発明の効果】 以上述べたように、本発明によれば、ア

* 【0060】 表 3 に示すように、本発明例の番号 11

は、水洗後の混合原料中のアルカリ金属元素濃度が 0.6 質量%と 0.7 質量%未満となったことにより、乾燥ペレットの圧潰強度は 5.42 kg/p、落下強度は 2.1 回と要求される強度 (圧潰強度 3 kg/p 以上、落下強度 2 回以上) を満足した。

【0061】 また、本発明例の番号 12~14 は、番号 11 に対してさらに KOH、KCl のいずれかが添加されたことにより、乾燥ペレットの圧潰強度は 5.13 kg/p 以上、落下強度は 4.2 回以上まで上昇し、KOH、KCl 等の添加の効果が確認された。

【0062】

【表 3】

※ 【0065】 表 4 に示すように、番号 21 では、造粒時に全造粒水分を添加し、養生時間を設けなかったことにより、乾燥ペレットの圧潰強度は 1.17 kg/p、落下強度は 0.1 回と著しく低かった。これに対し、番号 22 および 23 では、混合原料に造粒水分の一部を添加し所定時間養生したことにより、乾燥ペレットの圧潰強度は 2.09 kg/p 以上、落下強度は 2.2 回以上まで上昇し、養生の効果が確認された。

【0066】

【表 4】

ルカリ金属元素を高濃度に含む金属精錬ダストを用いても、乾燥後の強度に優れた酸化金属塊成物が製造でき、

回転炉床炉などの還元炉に装入する際の粉化が防止され、製品還元鉄の歩留りの向上や品質（金属化率）向上が達成できる。さらに、粉が炉床に付着することが防止され、長期に安定操作が可能となり、生産性も向上する。

【0068】その結果、低コストで高品質（高金属化率）の還元鉄が製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施に係る酸化金属塊成物の製造方法の実施形態（実施形態1）の概要を説明するフロー図である。

【図2】本発明の実施に係る酸化金属塊成物の製造方法の別の実施形態（実施形態2）の概要を説明するフロー図である。

【符号の説明】

1…混合器

*

* 2…塊成化手段

21…ペレタイザー

22…ブリケットマシン

3…乾燥機

4…水洗手段

A…金属精錬ダスト

A'…水洗ダスト

A''…未水洗ダスト

B…混合原料

C₁…生ペレット

C₂…生ブリケット

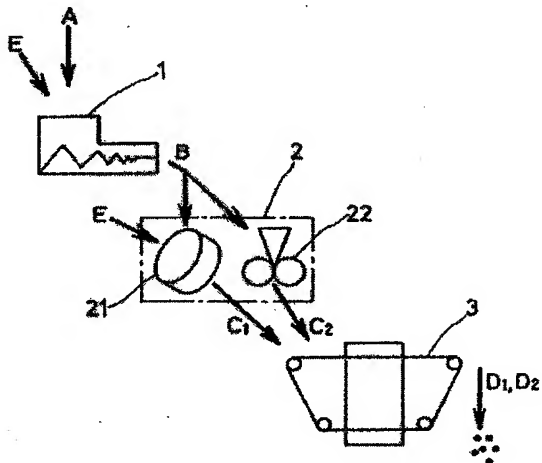
D₁…乾燥ペレット

D₂…乾燥ブリケット

E…酸性物質

F…アルカリ金属の水酸化物または塩化物

【図1】



【図2】

